



(19)

(11) Publication number:

**02301588 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **01121344**(51) Intl. Cl.: **C25D 3/30 C25D 3/36 C25D 3/56 C25D 3/60**(22) Application date: **17.05.89**

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: **13.12.90**(84) Designated contracting  
states:(71) Applicant: **C UYEMURA & CO LTD**(72) Inventor: **MURAKAMI TORU  
NAKAMURA TAICHI  
ASAKAWA KIYOSHI**

(74) Representative:

**(54) TIN, LEAD OR TIN-LEAD  
ALLOY ELECTROPLATING  
BATH AND ELECTROPLATING  
METHOD**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To enable satisfactory Sn, Pb or Sn-Pb alloy plating in a specified pH range by adding a complexing agent such as ascorbic acid, 2-ketogluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose or glucuronic acid to a plating bath.

**CONSTITUTION:** One or more kinds of complexing agents selected among ascorbic acid, isoascorbic acid, dehydroascorbic acid, 2-ketogluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonolactone, 2,3- diketogulonic acid and salts of them are added to a plating bath contg. Sn and/or Pb ions. A satisfactory Sn, Pb or Sn-Pb alloy plating film is formed in the pH range of 2-9 and the plating bath can be used to plate electronic parts in a wide current density range with high current efficiency.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-301588

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 25 D 3/30  
3/36  
3/56  
3/60

識別記号

庁内整理番号

6686-4K  
6686-4K  
6686-4K  
6686-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)12月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 錫，鉛，錫-鉛合金電気めつき浴及び電気めつき方法

⑰ 特 願 平1-121344

⑱ 出 願 平1(1989)5月17日

⑲ 発 明 者 村 上 透 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央  
研究所内⑲ 発 明 者 仲 村 太 一 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央  
研究所内⑲ 発 明 者 浅 川 清 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央  
研究所内

⑳ 出 願 人 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 小島 隆司 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

錫，鉛，錫-鉛合金電気めつき浴及び電気  
めつき方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 錫イオン，鉛イオン又は錫イオンと鉛イオンとを含有する錫，鉛又は錫-鉛合金めつき浴に錯化剤としてアスコルビン酸，イソアスコルビン酸，デヒドロアスコルビン酸，2-ケトグルコン酸，ソルビトール，ソルボース，グルコース，グルクロン酸，グロン酸，グロノラクトン，2，3-ジケトグルコン酸及びこれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を配合することを特徴とする錫，鉛又は錫-鉛合金電気めつき浴。

2. 請求項1記載のめつき浴を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とする錫，鉛又は錫-鉛合金電気めつき方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な錫，鉛，及び錫-鉛合金電気め

つき浴及び該浴を用いた電気めつき方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

錫，錫-鉛合金電気めつきは、従来より主としてはんだ付け性を目的として弱電及び電子工業分野に広く用いられている。

従来、かかる錫，錫-鉛合金電気めつきに使用される電気めつき浴は、主に硫酸浴、有機スルホン酸浴或いはホウフッ酸浴であり、pH1以下の強酸性浴であった。

これら強酸性浴は、被めつき物が銅やスチール等であれば使用上特に問題は生じない。しかし、最近是被めつき物として金属とセラミック、ガラス、プラスチック等とを素材とした複合材料からなる電子部品が多くなっており、例えば、鉛ガラスを用いて封着したサーディップ型のICパッケージやチップコンデンサーが使用されるようになっている。更には、セラミック上へアルミニウム蒸着を行ない、エッチングして回路形成を行なった電子部品も多くなっている。これらの部品に上記強酸性浴から錫，錫-鉛合金めつきを行なうと、

部品中のセラミック、ガラス或いは蒸着アルミニウム等が侵食され、更には絶縁体上にめっきが付くというブリッジの問題が生じる欠点があった。

かかる問題点は、めっき浴のpHを2～9にすることにより解消され得る。しかし、単にめっき浴のpHを2～9にすると、錫イオン、鉛イオンが水酸化物となって沈殿し、めっきが実施不可能になる。

一方、従来より錫、錫-鉛合金電気めっき浴として、クエン酸、グルコン酸、ピロリン酸、有機ホスホン酸やこれらの塩等を使用した上記pH範囲で使用可能な浴も種々提案されている(特開昭49-93236号、同53-5034号、同54-60230号、同54-69533号、同54-69534号、同57-63689号、同61-194194号公報等)が、更にpH2～9の領域で良好に錫、鉛、或いは錫-鉛合金めっきを行なうことができるめっき浴が望まれている。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、pH2～9の領域で安定であり、電流効率が高く、広い電流密度範囲で使用可能な錫、鉛及び錫-鉛合金

めっき浴及び該めっき浴を用いる電気めっき方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段及び作用)

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行なった結果、錫イオン及び/又は鉛イオンを含むめっき浴の錯化剤としてアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、又はその合成中間体或いは酸化産物、即ちデヒドロアスコルビン酸、2-ケトグルコン酸、ソルビトール、ソルボース、グルコース、グルクロン酸、グロン酸、グロノラクトン、2,3-ジケトグロン酸、乃至はそれらの塩を使用することにより、pH2～9の領域で安定であり、錫や鉛の水酸化物が生じることがなく、セラミック、鉛ガラス、蒸着アルミ等を用いた金属との複合素材からなる電子部品の侵食等もなくめっきし得、しかもこれら錯化剤を含む浴は電流効率が高く、広い電流密度範囲で使用できる上、良好なめっき皮膜を得ることができることを知見し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は、錫イオン、鉛イオン又は錫

イオンと鉛イオンとを含有する錫、鉛又は錫-鉛合金めっき浴に錯化剤としてアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、2-ケトグルコン酸、ソルビトール、ソルボース、グルコース、グルクロン酸、グロン酸、グロノラクトン、2,3-ジケトグロン酸及びこれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を配合することの特徴とする錫、鉛又は錫-鉛合金電気めっき浴、及び上記めっき浴を用いて被めっき物を電気めっきすることの特徴とする錫、鉛又は錫-鉛合金電気めっき方法を提供する。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のめっき浴において、錫イオン或いは鉛イオンを与える金属塩は特に制限されないが、錫塩としては、硫酸錫、塩化錫、硝酸錫、メタンスルホン酸錫、アルカノールスルホン酸錫、フェノールスルホン酸錫、ハウフッ化錫、酢酸錫、酸化錫などが挙げられる。この場合、錫塩は2価の錫塩でも4価の錫塩でもよい。一方、鉛塩としては、硝酸鉛、酢酸鉛、ハウフッ化鉛、メタンスルホン

酸鉛、塩化鉛、硫酸鉛、酸化鉛等が挙げられる。

上記錫イオン、鉛イオンのめっき浴中の濃度は適宜選定されるが、通常0.5～200g/l、より好ましくは1～100g/lである。

本発明は、かかる錫イオン及び/又は鉛イオンを含むめっき浴に錯化剤としてアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸、2-ケトグルコン酸、ソルビトール、ソルボース、グルコース、グルクロン酸、グロン酸、グロノラクトン、2,3-ジケトグロン酸及びこれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を配合する。なお、塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、錫塩、鉛塩などが挙げられる。

これら錯化剤の添加量も種々選定されるが、通常3～800g/lであり、より好ましくは40～400g/lである。

なお、本発明のめっき浴には、上記錯化剤に加えて他の錯化剤、例えばクエン酸、ピロリン酸、グルコン酸やそれらの塩等を添加することは差し支えない。

本発明のめっき浴には必要により更に導電性塩、pH緩衝剤、界面活性剤、光沢剤などを添加することができる。

ここで、導電性塩としては、メタンスルホン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、酢酸アンモニウム、アスコルビン酸アンモニウム、アルコールスルホン酸ナトリウム、フェノールスルホン酸ナトリウム等が使用でき、導電性塩の添加によりめっき電圧を低下させることができ、均一電着性を向上させることができる。その配合量は0～800g/lとすることができ、好ましくは10～800g/l、より好ましくは50～300g/lである。

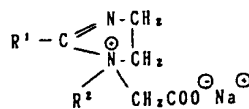
また、pH緩衝剤としては、ホウ酸、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。その添加量は、0～100

g/l、特に10～50g/lとすることが好ましい。

更に、界面活性剤としてはノニオン系、カチオン系、両性イオン系、アニオン系の界面活性剤が使用し得る。この場合、これら界面活性剤としては、特に制限されず、種々選択されるが、塩析の点から曇点の高いもの或いは曇点のないものが好ましい。

より好適には、ノニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールにエチレンオキシドを15モル付加したもの、アルキルβ-ナフトール（アルキル基の炭素数1～25）にエチレンオキシドを25モル付加したもの、多核フェノールエトキシレート（例えば旭電化工業製アデカトールPC-10、PC-13）等が挙げられる。また、カチオン系界面活性剤としては、ラウリルアミンにエチレンオキシドを10モル付加したもの、牛脂アルキルアミンにエチレンオキシドを15モル付加したもの等が好適に用いられる。更に、両性イオン系界面活性剤としては、イミダゾリン

系のもの、特に下記式

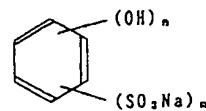


（但し、R<sup>1</sup>は炭素数3～25のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～18のアルキル基を示す）

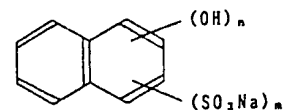
で示されるもの（例えば第一工業製薬製アモーゲンNa8）が好適である。

上記ノニオン系、カチオン系、両性イオン系界面活性剤の添加はめっき皮膜を平滑化し、緻密化するという効果があるが、これら界面活性剤の添加量は0.01～30g/lとすることができる。

一方、アニオン系界面活性剤は、特にめっきのガスビットをなくし、ノニオン系界面活性剤の曇点を上げるという効果があるが、アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸アルキルエステルや下記式



及び



（但し、n = 2～5, m = 1～4）

で示されるもの、例えばカテコールジスルホン酸ナトリウムが好適に用いられる。なお、アニオン系界面活性剤の添加量は0.1～50g/lとすることができる。

光沢めっきを必要とする場合は、光沢剤を添加するが、光沢剤としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリオキサル、スクシナルデヒド、カブロンアルデヒド、アルドール等の脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドアリールエーテル、p-トルアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、

サリチルアルデヒド、ベラトルアルデヒド、アニスアルデヒド、ピペロナル、バニリン等の芳香族アルデヒドが使用できる。更に、スルファニル酸誘導体、トリアジン誘導体やアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、その他の $\alpha$ -不飽和カルボン酸などを用いることもできる。これら光沢剤の添加量は、 $0.01 \sim 30 \text{ g/l}$ 、特に $0.03 \sim 5 \text{ g/l}$ とすることができる。

本発明のめっき浴のpHは2~9、より好適には3~8.5、更に好適には5~8とすることが好ましい。この場合、pHを調整するため、アンモニア水、苛性アルカリなどを用いることができる。

上記めっき浴を用いて電気めっきを行なう場合、その電源としては、無光沢乃至半光沢めっき皮膜を得る際はめっき皮膜の外観(めっき結晶が大きくなる部分が生じ、その部分が黒くなる)点から完全直流や3相全波、3相半波整流よりも単相全波、単相半波整流を用いることが推奨され、またパルス電源等も使用される。一方、光沢めっき皮膜を得る際は逆に光沢の点から単相全波、単相半

波整流よりも完全直流、3相全波、3相半波整流を用いることが推奨される。

本発明のめっき浴は、通常のラックめっきのほか、バレルめっきにも使用でき、また高速めっき、スルホールめっきなどにも適用することができるが、めっき条件はこれらめっきの種類等に応じて選択することができ、本発明のめっき浴によれば広範囲の電流密度において均質で緻密なめっき皮膜を得ることができる。具体的には、めっき温度は $5 \sim 90^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ とすることができ、陰極電流密度は $0.001 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ とすることができる。また、攪拌は、バレルの回転、カソードロッキング、ポンプ流、伊過機による液流、空気攪拌等によって行なうことができ、場合によっては無攪拌でもよい。陽極としては、めっき浴の種類に応じ金属錫、金属鉛、或いは錫-鉛合金めっきの場合はそのめっき皮膜の組成に応じて金属錫と金属鉛とを併用したり錫-鉛合金を用いることができるが、不溶性陽極を使用して

もよい。

本発明において、被めっき物は制限されず、電気めっき可能なものであればいずれのものでもよいが、特に本発明では金属とセラミック、ガラス等との複合材料からなる電子部品などのめっきに好適である。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 〔実施例1〕

メタンスルホン酸第1錫(Snとして)	10 g/l
メタンスルホン酸鉛(Pbとして)	1 "
アスコルビン酸	200 "
ホウ酸	30 "
牛脂アミンのエチレンオキサイド	
15モル付加物	1 "
メタンスルホン酸	100 "
pH(アンモニア水で調整)	7

上記組成のめっき浴を用い、単相全波整流により銅板上に $40^\circ\text{C}$ 、 $D_x 1 \text{ A/dm}^2$ の条件で10分

間めっきした。

その結果、平滑緻密な白色半光沢の錫-鉛合金めっき皮膜が得られた。皮膜中のPb含有量は10%であり、また電流効率は99%であった。

なお、上記めっき浴により鉛ガラス付IC部品に $D_x 1 \text{ A/dm}^2$ で約 $7 \mu\text{m}$ のめっきを行なったが、鉛ガラスを侵すことなく、良好な白色半光沢の錫-鉛合金めっき皮膜が得られた。

また、アルミ蒸着膜を有するセラミック板に対し、常法により亜鉛置換処理を行なった後、上記めっき浴を用いて $10 \mu\text{m}$ の錫-鉛合金めっきを行なったが、蒸着アルミを溶解侵食することもなく、蒸着アルミ上に錫-鉛合金めっき皮膜が密着性よく形成された。

#### 〔実施例2〕

硫酸第1錫(Snとして)	10 g/l
メタンスルホン酸鉛(Pbとして)	1 "
デヒドロアスコルビン酸	200 "
ホウ酸	30 "

牛脂アミンのエチレンオキサイド  
 15モル付加物 1g/l  
 硫酸アンモニウム 50 "  
 pH (アンモニア水で調整) 7

上記組成のめっき浴を用いて実施例1と同様にめっきを行なったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

## 〔実施例3〕

実施例1のめっき浴において、アスコルビン酸の代りにイソアスコルビン酸、2-ケトグルコン酸、ソルビトール、ソルボース、グルコース、グルクロン酸、グロン酸、グロノラクトン、2,3-ジケトグルコン酸をそれぞれ用いてめっきを行なったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

## 〔実施例4〕

3-ハイドロキシ-1-プロパン  
 スルホン酸第1錫 (Snとして) 20g/l  
 ソルビトール 200 "  
 クエン酸3アンモニウム 30 "  
 アデカトール PC-10 3 "

上記めっき浴を用い、単相半波整流により銅板上に50℃、 $D \times 3 \text{ A/dm}^2$ の条件で5分間めっきを行なった。

その結果、平滑緻密な半光沢鉛めっき皮膜が得られた。なお、電流効率は98%であった。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、pH2~9の領域で良好な錫、鉛、又は錫-鉛合金めっき皮膜を与えると共に、電流効率が高く、広い電流密度範囲で使用でき、このため電子部品のめっき等に好適に用いられる。

硫酸ナトリウム 50g/l  
 ベンザルアセトン 0.1 "  
 pH 6

上記めっき浴を用い、完全直流により銅板上に25℃、 $D \times 2 \text{ A/dm}^2$ の条件で5分間めっきを行なった。

その結果、平滑緻密な光沢錫めっき皮膜が得られた。なお、電流効率は99%であった。

また、上記めっき浴により鉛ガラス付IC部品に $D \times 2 \text{ A/dm}^2$ で約8μmのめっきを行なったが、鉛ガラスを侵すことなく、良好な光沢錫めっき皮膜が得られた。

## 〔実施例5〕

酢酸鉛 (Pbとして) 10g/l  
 フェノールスルホン酸カリウム 50 "  
 2-ケトグルコン酸 150 "  
 アモーゲンNa 8 3 "  
 N-(3-ヒドロキシブチリデン)  
 -p-スルファニル酸 0.2 "  
 pH 7.5

出 願 人 上村工業株式会社

代 理 人 小 島 隆 司

(他1名)

## **Tin, lead, and Tin-Lead alloy Plating Bath and its Plating Method**

Japan Patent Kokai (A), Kokai Number H02-301588

Date Opened: Heisei 2 (1990) December 13.

Examination Status: Not requested

Number of Claims: 2 (5pages Total).

Name of the Invention: Tin, lead, and Tin-Lead alloy Plating Bath and its Plating Method

File Number: H1-121344

Date applied: 5/17/1989

Name of the Inventor:

Murakai, Tohru: Uemura Kogyo Central Research Laboratory, Osaka-Fu,  
Makigata-shi, Deguchi 1-Chome, 5-1

Nakamura, Taiichi: Uemura Kogyo Central Research Laboratory, Osaka-Fu,  
Makigata-shi, Deguchi 1-Chome, 5-1

Asakawa, Kiyoshi: Uemura Kogyo Central Research Laboratory, Osaka-Fu,  
Makigata-shi, Deguchi 1-Chome, 5-1

Applicant: Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka-fu Osaka-shi Chuoku Dohshiu-tyo  
3-2-6

Agent: Patent Agent, Koshima, Ryuji.

### **Description**

1. Name of the Invention: Tin, lead, and Tin-Lead alloy Plating Bath and its Plating Method

2. Scope of Patent Claims  
Claim 1

Tin, lead and tin-lead alloy plating bath containing tin ion, lead ion, or tin and lead ions with at least one of the complexers from ascorbic acid, iso ascorbic acid, dehydro ascorbic acid, 2-keto gluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonic lactone, 2,3-di-ketogulonic, and each of its corresponding salt.

Claim 2

Method of plating tin, lead and tin-lead using a bath characteristics of claim 1 bath composition.

3 Detail description of the invention.

[Industrial Field of Utilization]

This is a new invention for tin, lead and tin-lead alloy plating bath and its plating method.

[Prior arts and the invention attempt for the solution of the subject matter]

Current tin, lead and tin-lead plating are mostly for providing the solderability for electronics packaging. Prior arts for tin, and tin-lead plating baths are primarily sulfuric acid bath, organic sulfonic acid bath, or fluoroboric acid bath, all these baths are below pH1 strong acid.

There is no problem of plating copper, or steel in such strong acid bath. However the demand for plating metal on ceramic, glass, or plastics composite electronics parts is becoming large. For example, ser-dip type lead glass sealed IC package, or chip condenser is being used widely. In addition, circuitry patterned from vacuum deposited aluminum on ceramic substrate electronics parts is becoming common. The problem of such strong acid bath is that plating of tin, or tin-lead on metal of such parts in the mentioned strong acid bath would corrode the ceramic, glass or vacuum deposited aluminum circuitry. Such corrosion could cause the bridging across the dielectric substrate and make the parts no usable.

Although such problem could be solved by increasing the plating bath pH to 2-9, but by simply increasing the pH to 2-9, tin and lead ions would precipitate out as hydroxides and made the plating impossible.

There are various proposals to plate in such pH range, for example using citric acid, gluconic acid, pyrophosphoric acid, or organic sulfonic acid bath, and each of its salt. (JP S49-93236, JP S53-5034, JP S54-60230, JP S54-69533, JP S54-69534, JP S57-63689, JP S61-194194 Kokai) Nevertheless, it still desirable to have a good plating bath to plate tin and tin-lead in pH 2-9 range.

Noting above consideration the objective of this invention is to submit a plating bath, which is able to plate tin, lead and tin-lead alloy in the range of pH 2-9 with high current efficiency, and wide current density range.

[Method to accomplish the objective and its effect]

After vigorous research, present inventors were able to accomplish the objective goals by using tin ion and/or lead ion containing bath added with at least one of the complexers from ascorbic acid, iso ascorbic acid, dehydro ascorbic acid, 2-keto gluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonic lactone, 2,3-di-ketogulonic, and each of its corresponding salt. And plated tin or tin-lead alloy in this bath at the pH range of 2-9 without precipitating tin or lead hydroxides with stability. The baths of this invention were able to obtain a good plating deposit, and during its plating the baths of these did not attack the parts made of ceramic, lead glass, and vacuum deposited aluminum composite substrates, with high current efficiency, and usable over the wide current density range.

A plating method for tin, lead, and tin-lead alloy electronic parts characteristic of this invention, using tin ion and/or lead ion containing bath with at least one of the complexer from ascorbic acid, iso ascorbic acid, dehydro ascorbic acid, 2-keto gluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonic lactone, 2,3-di-ketogulonic, and each of its corresponding salt, of the above said plating baths is proposed.

The details of this invention are further described as follows. There is no specific limit to the metal salt for tin, and lead ions sources. Tin sulfate, tin chloride, tin



nitrate, tin methane sulfonate, tin alkanol sulfonate, tin phenolate, tin fluoroborate, tin acetate, tin oxide, may be used for tin ion source. In this case, either tin(2+) or tin (4+) salts is usable. For lead ion source, lead nitrate, lead acetate, lead fluoroborate, lead methane sulfonate, lead chloride, lead sulfate, and lead oxide is usable.

Tin and lead ion concentration can be selected arbitrarily, normally in the range of 0.5~200g/l, but preferably in the range of 1~100g/l.

In this invention, at least one of the complexer from ascorbic acid, iso ascorbic acid, dehydro ascorbic acid, 2-keto gluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonic lactone, 2,3-di-ketogulonic, and each of its corresponding salt, are added into the tin and/or lead ion bath. The said salts are alkali, and ammonium tin, and lead salts.

The complexers addition quantity may vary but normally in the range of 3~800 g/l, and preferably in 40~400 g/l.

In addition to the complexers of this invention other complexers such as citric acid, pyrophosphoric acid, gluconic acid or each of its salt may be added without adverse effect.

Should it deem necessary, conductive salts, pH buffer, surfactant, and brightener may be added.

Conductive salts compatible are ammonium methane sulfonate, ammonium sulfate, ammonium chloride, sodium sulfate, potassium chloride, ammonium acetate, ammonium ascorbate, sodium alkanol sulfonate, and sodium phenol sulfonate. Addition of conductive salt can lower the plating voltage, which effect in promoting a uniform plating deposit. Its addition quantity may be used in the range of 0~800 g/l, preferably in 10~800 g/l, but more preferably in 50~300 g/l.

Boric acid, ammonium chloride, ammonium sulfate, ammonium acetate, sodium phosphate, potassium phosphate, sodium borate, potassium borate, sodium formate, potassium formate, ammonium citrate, and sodium citrate may be used as pH buffer. The amount of buffer addition may be in the range of 0~100 g/l, but best in the range of 10~50 g/l.

There is no limitation on type of surfactant, nonionic, cationic, zwitterionic, and anionic may be used. In consideration of salting out, high cloud point, or no cloud point surfactants are preferred.

The most compatible surfactants are; nonionic type, nonyl phenol with 15 moles ethylene oxide (EO) addition product, alkyl  $\beta$ -naphthol (alkyl = C1~C25) with 25 moles EO addition product, poly nuclei phenol ethoxylate (i.e., Asahi Denka Adekatol PC-10, PC-13). Also in cationic type lauryl amine with 10 moles EO addition product, tallow amine with 15 moles EO addition product are excellent for such application. Zwitterionic imidazolines having the structure shown in page 521 left formula (where  $R^1$ =C3~C25 alkyl,  $R^2$ =C1~C18 alkyl) (i.e., Daichi Seiyaku, Amorgen No. 8) are also good for such application.

The addition of above nonionic, cationic or zwitterionic surfactant effect in leveling of the deposit and thus densified the plating deposit. Addition quantity of these surfactants is possible in the range of 0.01~30 g/l.

On other hand, the anionic surfactant is especially effective in eliminating gas pitting of the deposit. One could raise the cloud point of the nonionic surfactant to give the same effect, but the anionic surfactant; such as sodium lauryl sulfate, sodium

alkyl benzene sulfonate, sulfosuccinic acid alkyl ester and the formulae shown in page 521 left structures (where  $n=2\sim5$ ,  $m=1\sim4$ ) are effective. For example sodium catechol disulfonate is good for this use. Addition quantity of anionic surfactant should be in the range of 0.1~50 g/l.

Brightener is needed for bright deposit. Formaldehyde, acetaldehyde, propionic aldehyde, glyoxal, succinic aldehyde, capron aldehyde, aldol, aliphatic aldehydes, and benzaldehyde, salicylaldehyde allyl ether, p-tolylaldehyde, 1-naphtholaldehyde, salicylic aldehyde, veratraldehyde, anisaldehyde, piperonal and vanillin aromatic aldehydes may be used as brightener. Furthermore, sulfanilic acid derivatives, triazine derivative, acrylic acid, metacrylic acid, croton acid, and other  $\alpha$  unsaturated carboxylic acid may be used. Addition of such brightener is normally in 0.01~30 g/l, or better in 0.03~5 g/l.

The bath pH of present invention is pH 2~9, it is better to plate at pH 3~ 8.5, or best at pH 5~8. To achieve such pH ammonium hydroxide or caustic alkaline may be used.

In consideration of plating deposit appearance (partial large crystal deposition will blacken its area) for non-bright and semi-bright plating, instead of straight DC, 3-phase whole wave, or 3-phase half-wave rectified, single-phase whole wave or single phase half wave rectified current is recommended. Pulse current may also be used. In contrast to non-bright and semi-bright, for bright deposition 3-phase whole wave, or 3-phase half wave rectified current source is recommended.

Plating bath of present invention is suitable for conventional rack plating, barrel plating, and high speed through-hole plating. Plating condition will vary according to the type of plating. The plating bath according to this invention is able to give a uniform and dense deposit over a wide current density range. Specifically, plating temperature is possible at 5~90°C, but preferably at 10~60°C. This bath is able to plate parts at cathode current density of 0.001~30A/dm<sup>2</sup>, or better at 0.1~10 A/dm<sup>2</sup>. Agitation of plating liquid can be carried out by revolution of barrel, cathode rocking, pump circulation, filtration, or air agitation. In some cases agitation is not needed. Anode for the plating bath will be the same metal as that of the desired deposit. Metal tin, lead, tin-lead alloy or the combination of metals of the corresponding film deposit may be used. In addition to soluble metal insoluble anode may also be used. Present invention bath is able to plate any parts that can be electrically plated, however it is most suitable for plating metal/ceramic and metal/glass composite substrate.

Examples given below are for further description of this invention they do not imply that the invention only limit to these examples.

#### [Example 1]

Stannous ( $\text{Sn}^{+2}$ ) methane sulfonate (as Sn)	10 g/l
Lead methane sulfonate (as Pb)	1 g/l
Ascorbic acid	100 g/l
Boric acid	30 g/l
Tallow amine 15 moles EO addition product	1 g/l
Methane sulfonic acid	100 g/l
pH (adjust with ammonium hydroxide)	7

Above bath is used to plate copper panel using single-phase whole wave rectified current at 40°C, and current density (Dk) at 1A/dm<sup>2</sup> for 10 minutes. The result obtained was a white uniform dense semi-bright tin-lead film deposit. Pb content in the deposit was 10 %, and the current efficiency was 99%.

Same bath was also used to plate lead glass IC package at Dk 1 dm<sup>2</sup> until 7 µm deposit was obtained. Inspection of the plated parts showed no evidence of attack on the plated parts, and the deposited film was a good white semi-bright tin-lead alloy film.

Similarly, same bath was used to plate Zn replacement converted vacuum deposited aluminum on ceramic substrate to obtain a 10 µm tin-lead alloy. Inspection of the plated parts showed good adhesion of the film to the aluminum. No corrosion to vacuum deposited aluminum was observed.

[Example 2]

Stannous (Sn <sup>+2</sup> ) methane sulfonate (as Sn)	10 g/l
Lead methane sulfonate (as Pb)	1 g/l
Dehydro ascorbic acid	200 g/l
Boric acid	30 g/l
Tallow amine 15 moles EO addition product	1 g/l
Ammonium sulfate	100 g/l
pH (adjust with ammonium hydroxide)	7

Using the above bath to plate the parts as described in example 1, same results were obtained as in example 1.

[Example 3]

Same composition as in example 1, but substituting the ascorbic acid with iso ascorbic acid, 2-keto gluconic acid, sorbitol, sorbose, glucose, glucuronic acid, gulonic acid, gulonic lactone, or 2,3-di-ketogulonic acid. In each case it obtained the same results as in example 1.

[Example 4]

Stannous 3-Hydroxy-1-propanesulfonate (as Sn)	20 g/l
Sorbitol	200 g/l
Tri-ammonium citrate	30 g/l
Adekato PC-10	3 g/l
Sodium sulfate	50 g/l
Benzal acetone	0.1 g/l
pH	6

Use the above bath to plate copper panel with straight DC at 25°C, Dk 2 A/dm<sup>2</sup>, for 5 minutes. The result was a smooth bright tin deposit. The current efficiency was 99 %.

Above bath was also used to plate lead glass IC package at Dk 2 A/dm<sup>2</sup> until an 8 µm film was obtained. Inspection of the plated parts showed no evidence of glass attack, and the deposit was a bright film.

[Example 5]

Lead acetate (as Pb)	10 g/l
Potassium phenol sulfonate	50 g/l
2-keto gluconic acid	150 g/l
Amorgen No.8	3 g/l
N-(3-hydroxy butylidene)-p-sulfanilic acid	0.2 g/l
pH	7.5

Use the bath above to plate copper panel at 50°C, single-phase half wave rectified current, Dk 3 A/dm<sup>2</sup> for 5 minutes. The result was a smooth dense semi-bright lead. The current efficiency was 98%.

[The effect of the invention]

Because this invention is able to plate tin, lead, or tin-lead in a pH 2~9 bath, with high current efficiency and over wide range of current density, which make it most suitable for electronic parts application.

Applicant : Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha  
Agent: Koshima, Ryuji (et.al.)